

Patent claims

1. Process for the activation of layer silicates, whereby microorganisms are used for activation.
2. Process in accordance with Claim 1, characterized by the feature that a smectitic clay mineral is used as the layer silicate.
3. Process in accordance with Claim 1 or 2, characterized by the feature that a montmorillonite-containing clay, especially bentonite, is used as the layer silicate.
4. Process in accordance with one of the above claims, characterized by the feature that a palygorskite clay or mixtures comprising palygorskite and bentonite are used as the layer silicate.
5. Process in accordance with one of the above claims, characterized by the feature that acid-producing microorganisms are used as the microorganisms.
6. Process in accordance with one of the above claims, characterized by the feature that sulfur-oxidizing bacteria and/or iron-oxidizing bacteria, especially *Thiobacillus ferrooxidans* and/or *Thiobacillus thiooxidans*, are used as the microorganisms.
7. Process in accordance with one of the above claims, characterized by the feature that microorganisms that produce citric acid, especially *Aspergillus niger*, are used as the microorganisms.
8. Process in accordance with one of the above claims, characterized by the feature that the microorganisms are wild type strains, which occur in the layer silicate, or cultivated strains.
9. Process in accordance with one of the above claims, characterized by the feature that the clay is first broken up into pieces with a size of approximately 0.5 cm to approximately 5 cm, especially approximately 2 cm.



10. Process in accordance with one of the above claims, characterized by the feature that the layer silicate is mixed with an inoculant material that has a population of  $10^2$  to  $10^{10}$  bacteria/g of inoculant material.
11. Process in accordance with one of the above claims, characterized by the feature that sulfur, pyrites, glucose, molasses and/or a nutrient salt solution for the microorganisms is added to the layer silicate.
12. Process in accordance with one of the above claims, characterized by the feature that the treatment with the microorganisms is carried out under growth conditions that are favorable for them, especially at approximately 20 to 35°C and with a water content of more than approximately 15% by weight based on the layer silicate.
13. Process in accordance with one of the above claims, characterized by the feature that the clay is mixed thoroughly and aerated several times during activation.
14. Process in accordance with one of the above claims, characterized by the feature that microbial activation is carried out for 1 to approximately 365 days.
15. Activated layer silicates, obtainable in accordance with one of the above claims.
16. Process for decolorizing oils, fats or waxes that comprises contacting the oil with fuller's earth that is obtainable via a process in accordance one of the above Claims 1 through 14.
17. Use of microorganisms for the activation of layer silicates.



## PCT ENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 06 June 2000 (06.06.00)	
<b>International application No.</b> PCT/EP99/05711	<b>Applicant's or agent's file reference</b> 4465-X-19.4
<b>International filing date</b> (day/month/year) 06 August 1999 (06.08.99)	<b>Priority date</b> (day/month/year) 30 October 1998 (30.10.98)
<b>Applicant</b> FABRY, Christian et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

08 May 2000 (08.05.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer F. Baechler</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	---



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SPLANEMANN, Rainer  
Rumfordstrasse 7  
D-80469 München  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 06 June 2000 (06.06.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 4465-X-19.4	
International application No. PCT/EP99/05711	International filing date (day/month/year) 06 August 1999 (06.08.99)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

☐ the applicant    ☐ the inventor    ☒ the agent    ☐ the common representative

## Name and Address

SPLANEMANN, Rainer  
Tal 13  
D-80331 München  
Germany

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

089 22 62 07

Facsimile No.

089 29 76 92

Teleprinter No.

## 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person    ☐ the name    ☒ the address    ☐ the nationality    ☐ the residence

## Name and Address

SPLANEMANN, Rainer  
Rumfordstrasse 7  
D-80469 München  
Germany

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

089 22 62 07

Facsimile No.

089 29 76 92

Teleprinter No.

## 3. Further observations, if necessary:

## 4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

F. Baechler

Telephone No.: (41-22) 338.83.38





09/835527  
Translation  
3620



PATENT COOPERATION TREATY

1700

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

1755

(PCT Article 36 and Rule 70)

2

Applicant's or agent's file reference 4465-X-19.497	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/05711	International filing date (day/month/year) 06 August 1999 (06.08.99)	Priority date (day/month/year) 30 October 1998 (30.10.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 20/12		
Applicant SÜD-CHEMIE AG		

RECEIVED  
NOV 23 2001  
TC 1700

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 08 May 2000 (08.05.00)	Date of completion of this report 23 August 2000 (23.08.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/05711

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-21, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. 1-16, filed with the letter of 20 July 2000 (20.07.2000),  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/05711

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

1.) Reference is made to the following document:

D1: DATABASE WPI, Derwent Publications Ltd., London,  
AN 1993-308929 (& JP-A-05 221 631)

2.) In D1 the use of microorganisms for the activation of silicate material is described. The activated material can be used among other things to purify drinking water or organically contaminated wastewater.

Activation of phyllosilicates, e.g. clay minerals, by treatment with acids is also disclosed.

3.) The subject matter of Claim 1 of the application differs from the known methods in that **acid-producing microorganisms** are used and, additionally from the method according to D1 in that **phyllosilicates** are activated this way.

4.) The claimed invention solves the problem from the conventional acid treatment method in that it avoids the adding of very caustic and water-contaminating acids.



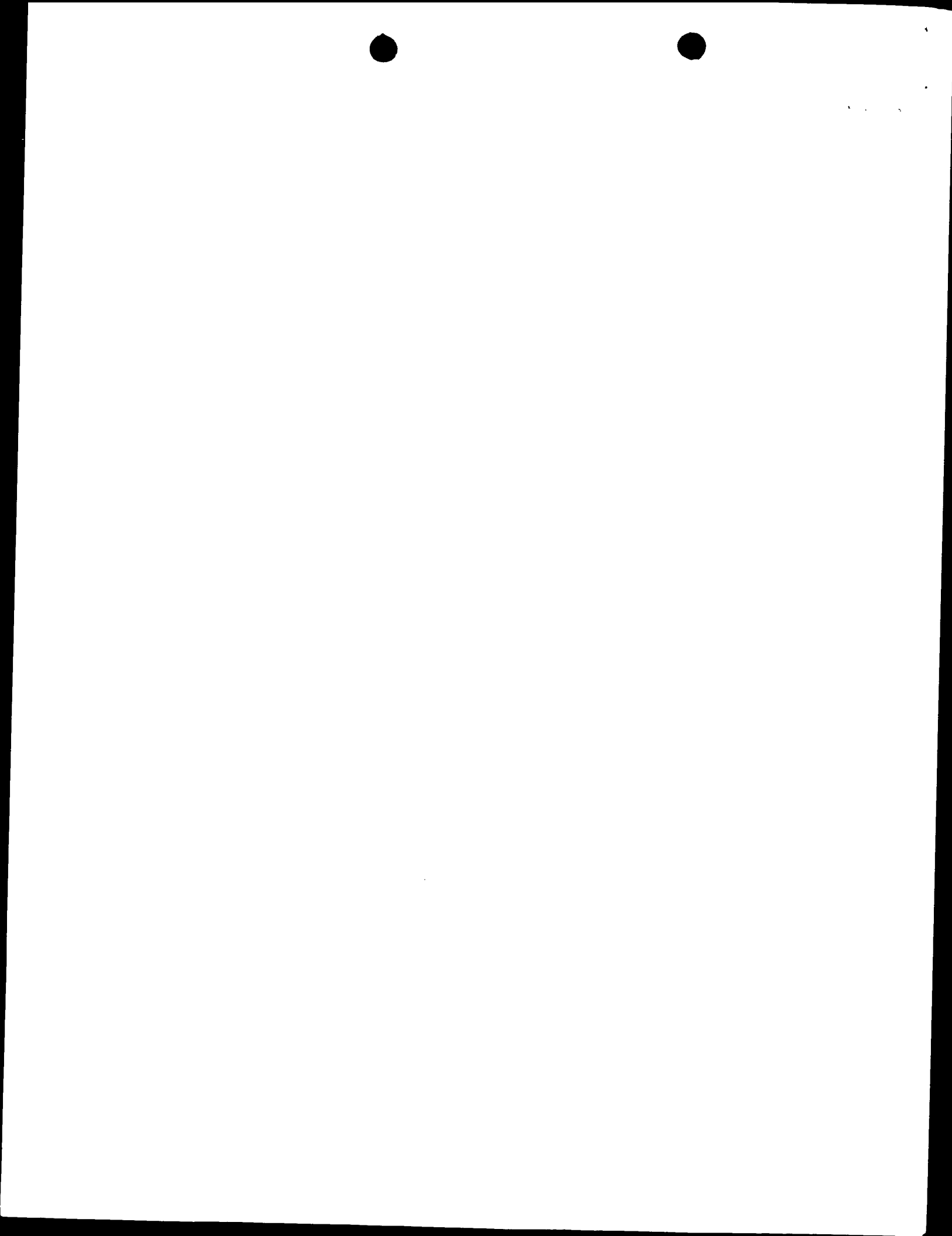
**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/EP 99/05711

Moreover the bleaching activity reached is higher than with the known method.

The improvement also seems to exist over the microbiological method known from D1, particularly since D1 does not disclose phyllosilicates nor does it address the bleaching activity of the treated silicates.





# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/05711

## VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

- 5.) Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not cite D1 or indicate the relevant prior art disclosed therein.
- 6.) The description is not consistent with the claims (PCT Rule 5.1(a)(iii)).



**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

<b>Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts</b> <b>4465-X-19.4</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
<b>Internationales Aktenzeichen</b> <b>PCT/EP 99/05711</b>	<b>Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)</b> <b>06/08/1999</b>	<b>(Früheste) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)</b> <b>30/10/1998</b>
<b>Anmelder</b>  <b>SÜD-CHEMIE AG et al.</b>		

Dieser Internationale Recherchenbericht wurde von der internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser Internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbaren Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.



## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J20/12 B01J20/10 C11B3/10

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C11B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 398 636 A (ENGELHARD CORP) 22. November 1990 (1990-11-22) Ansprüche 1,10	1-4, 15-17
Y	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1993-308929 XP002117807 & JP 05 221631 A (NIKKA KK), 31. August 1993 (1993-08-31) Zusammenfassung	1-4, 15-17
A	US 1 752 721 A (H. BIERCE) 1. April 1930 (1930-04-01) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 21; Anspruch 1 -/-	1,15,16

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"a" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. November 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/12/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2260 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hilgenga, K



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der In Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2 813 821 A (D.M. UPDEGRAFF) 19. November 1957 (1957-11-19) Spalte 1, Zeile 45 - Zeile 57 Spalte 4, Zeile 4 - Zeile 17 Spalte 3, Zeile 53 - Zeile 69 Spalte 2, Zeile 51 - Zeile 54 Spalte 3, Zeile 44 Spalte 2, Zeile 44 - Zeile 49	1,7,8, 11-14
A	US 3 414 524 A (J.W. ABSON) 3. Dezember 1968 (1968-12-03)	





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05711

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0398636	A	22-11-1990	US 5008226 A	16-04-1991
			US 5008227 A	16-04-1991
			AT 142905 T	15-10-1996
			CA 2015256 A,C	16-11-1990
			DE 69028570 D	24-10-1996
			DE 69028570 T	03-04-1997
			ES 2092491 T	01-12-1996
			JP 3028117 A	06-02-1991
			CA 2015257 A,C	16-11-1990
			JP 3028118 A	06-02-1991
JP 5221631	A	31-08-1993	NONE	
US 1752721	A	01-04-1930	NONE	
US 2813821	A	19-11-1957	NONE	
US 3414524	A	03-12-1968	BE 662503 A	02-08-1965
			CH 433204 A	
			DE 1442896 A	20-02-1969
			FR 1419408 A	18-02-1966
			GB 1102345 A	
			IL 22125 A	25-07-1968
			NL 6411131 A	26-03-1965



U.S. APPL. NO. 09/830 527 INTERNATIONAL APPL. EP99/03711

APPLICATION FILED BY: 20 months \_\_\_\_\_ or 30 months ☒

Screening done by KW

INTERNATIONAL APPLICATION PAPERS IN THE APPLICATION FILE:

☒ International application (RECORD COPY)  
☐ DOUBLE SIDED INTERNATIONAL APPLICATION  
☐ Article 19 amendments  
☒ PRIORITY DOCUMENT(S) NO. 2  
☐ REQUEST FORM PCT/RO/101  
☐ PCT/IB/302  
☒ PCT/IB/306  
☐ PCT/IB/308  
☒ PCT/IB/331  
☐ OTHER: PCT/IB/  
☒ PCT/IPEA/409 IPER (PCT/IPEA/416)

☒ 109 ANNEXES to IPER  
☒ PCT/ISA/210 (SEARCH REPORT)  
☐ Search Report References  
☐ Other papers filed  
**WIPO PUBLICATION**  
Publication No. WO 01/25910  
Publication Date 16 MAY 01  
Publication Language GERMAN  
**NOT PUBLISHED**  
\_\_\_\_\_. U.S. only \_\_\_\_\_ Request

RECEIPT FROM THE APPLICANT: ( other than checked above)

☒ National Fee(paid or authorized to file)  
☒ Express Processing Requested  
☒ Translation of International Application  
☐ Used the IB copy of International Application  
☐ Description  
☐ Claims no. \_\_\_\_\_  
☐ Drawings no. \_\_\_\_\_  
☐ Foreign Language in drawing  
☐ Article 19 amendments  
☐ Amendments inserted into application  
☒ Article 34 amendments  
☐ Amendments inserted into application  
☐ DNA disk

☒ Preliminary amendment(s) filed DATE 26 APR 01  
\_\_\_\_\_. Second submission \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_. Information Disclosure Statement  
\_\_\_\_\_. Second submission \_\_\_\_\_  
☒ Assignment document  
\_\_\_\_\_. forward to Assignment branch  
\_\_\_\_\_. Substitute Specification  
\_\_\_\_\_. Small Entity Statement  
\_\_\_\_\_. Type \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_. Oath/Declaration  
☒ Has the Oath/Declaration been executed  
\_\_\_\_\_. Power of Attorney/Change of address

DATE:

35 U.S.C. 371 - Receipt of Request (PTO - 1309 Transmittal letter)

26 APR 01

Date acceptable oath/declaration received

11

Date complete 35 U.S.C. 371 requirements met

1

102 (e) Date

DO/EO 903 Date of completion of Notification of Acceptance

16 JUL 01

DO/EO 905 Date of completion of Notification of Missing Requirements

22 JUN 01

DO/EO 917 Date of completion of Notification of A Defective Oath or Declaration

DO/EO 916 date of completion of Notification of Defective Response

DO/EO 913 Date of Notice of Defective Translation

20 JUN 01

DO/EO 909 Date of Notification of Abandonment



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>4465-X-19.4</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 99/05711</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>06/08/1999</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>30/10/1998</b>
Anmelder <b>SÜD-CHEMIE AG et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.



## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J20/12 B01J20/10 C11B3/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C11B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 398 636 A (ENGELHARD CORP) 22. November 1990 (1990-11-22) Ansprüche 1,10 ---	1-4, 15-17
Y	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1993-308929 XP002117807 & JP 05 221631 A (NIKKA KK), 31. August 1993 (1993-08-31) Zusammenfassung ---	1-4, 15-17
A	US 1 752 721 A (H. BIERCE) 1. April 1930 (1930-04-01) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 21; Anspruch 1 --- -/--	1,15,16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. November 1999

Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts

08/12/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hilgenga, K





## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2 813 821 A (D.M. UPDEGRAFF) 19. November 1957 (1957-11-19) Spalte 1, Zeile 45 - Zeile 57 Spalte 4, Zeile 4 - Zeile 17 Spalte 3, Zeile 53 - Zeile 69 Spalte 2, Zeile 51 - Zeile 54 Spalte 3, Zeile 44 Spalte 2, Zeile 44 - Zeile 49 ----	1,7,8, 11-14
A	US 3 414 524 A (J.W. ABSON) 3. Dezember 1968 (1968-12-03) -----	



Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0398636 A	22-11-1990	US 5008226 A	16-04-1991
		US 5008227 A	16-04-1991
		AT 142905 T	15-10-1996
		CA 2015256 A,C	16-11-1990
		DE 69028570 D	24-10-1996
		DE 69028570 T	03-04-1997
		ES 2092491 T	01-12-1996
		JP 3028117 A	06-02-1991
		CA 2015257 A,C	16-11-1990
		JP 3028118 A	06-02-1991
JP 5221631 A	31-08-1993	KEINE	
US 1752721 A	01-04-1930	KEINE	
US 2813821 A	19-11-1957	KEINE	
US 3414524 A	03-12-1968	BE 662503 A	02-08-1965
		CH 433204 A	
		DE 1442896 A	20-02-1969
		FR 1419408 A	18-02-1966
		GB 1102345 A	
		IL 22125 A	25-07-1968
		NL 6411131 A	26-03-1965



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>B01J 20/12, 20/10, C11B 3/10</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/25910</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 11. Mai 2000 (11.05.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/05711 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 6. August 1999 (06.08.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 50 129.3      30. Oktober 1998 (30.10.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> SÜD-CHEMIE AG [DE/DE]; Lenbachplatz 6, D-80333 München (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> FABRY, Christian [DE/US]; 1767 Hermitage Boulevard 8303, Tallahassee, FL 32308 (US). DICK, Stefan [DE/DE]; Weiherstrasse 15, D-86706 Weichering (DE). ZSCHAU, Werner [DE/DE]; Burgselberg 4, D-82237 Steinebach (DE).  <b>(74) Anwälte:</b> SPLANEMANN, Rainer usw.; Tal 13, D-80331 München (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, ID, IN, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> MICROBIAL ACTIVATION OF PHYLLOSILICATES <b>(54) Bezeichnung:</b> MIKROBIELLE AKTIVIERUNG VON SCHICHTSILICATEN  <b>(57) Abstract</b> Disclosed is a method for microbial activation of phyllosilicates.  <b>(57) Zusammenfassung</b> Beschrieben wird ein Verfahren zur mikrobiellen Aktivierung von Schichtsilicaten.		

10344 25910



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 25 AUG 2000

WIPO

PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>4465-X-19.497</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP99/05711</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>06/08/1999</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) <b>30/10/1998</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>B01J20/12</b>		
Anmelder <b>SÜD-CHEMIE AG et al.</b>		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
 Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  <b>08/05/2000</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  <b>23.08.2000</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   <b>Europäisches Patentamt</b> <b>D-80298 München</b> <b>Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d</b> <b>Fax: +49 89 2399 - 4465</b>	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Hoefler, R</b>  <b>Tel. Nr. +49 89 2399 8401</b> 





**I. Grundlage des Berichts**

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

**Beschreibung, Seiten:**

1-21                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-16                      eingegangen am                      20/07/2000    mit Schreiben vom    11/07/2000

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:  
☐ Ansprüche,                Nr.:  
☐ Zeichnungen,              Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Feststellung**

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-16
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-16
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-16
	Nein: Ansprüche	

**2. Unterlagen und Erklärungen**

**siehe Beiblatt**



**VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

**siehe Beiblatt**



Zu Punkt V

**Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

- 1.) Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D1: DATABASE WPI, Derwent Publications Ltd., London, AN 1993-308929  
(& JP-A 05 221 631)

- 2.) In D1 wird die Verwendung von Mikroorganismen zur Aktivierung von Silikatmaterial beschrieben. Das aktivierte Material kann eingesetzt werden unter anderem zum Reinigen von Trinkwasser oder organisch verunreinigtem Abwasser.  
Bekannt ist außerdem die Aktivierung von Schichtsilikaten, z.B. von Tonmineralien, durch Behandlung mit Säuren.
- 3.) Der Gegenstand des Anspruchs 1 der Anmeldung unterscheidet sich von den bekannten Verfahren dadurch, daß **säureproduzierende Mikroorganismen** verwendet werden und gegenüber dem Verfahren aus D1 zusätzlich dadurch, daß damit **Schichtsilikate** aktiviert werden .
- 4.) Die beanspruchte Erfindung löst die Aufgabe gegenüber dem konventionellen Säurebehandlungsverfahren, daß die Zugabe von stark ätzenden und wasserverunreinigenden Säuren vermieden wird.  
Außerdem wird eine höhere Bleichaktivität erreicht als bei dem bekannten Verfahren.  
Diese Verbesserung dürfte auch gegenüber dem aus D1 bekannten mikrobiologischen Verfahren gegeben sein, zumal D1 weder Schichtsilikate offenbart noch die Bleichaktivität der behandelten Silikate anspricht.



**Zu Punkt VII**

**Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

- 5.) Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in den Dokument D1 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch dieses Dokument angegeben.
- 6.) Die Beschreibung steht nicht, wie in Regel 5.1 a) iii) PCT vorgeschrieben, in Einklang mit den Ansprüchen.





12. Juli 2000

4465-X-19.497

PCT/EP 99/05711

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aktivierung von Schichtsilicaten, wobei zur Aktivierung säureproduzierende Mikroorganismen verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Schichtsilicat ein smektitisches Tonmineral verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Schichtsilicat einen montmorillonithaltigen Ton, insbesondere Bentonit, verwendet.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Schichtsilicat einen Palygorskit-Ton, oder Gemische aus Palygorskit und Bentonit verwendet.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Mikroorganismen schwefel- und/oder eisenoxidierende Bakterien, insbesondere Thiobacillus ferrooxidans und/oder Thiobacillus thiooxidans verwendet werden.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Mikroorganismen citronensäureproduzierende Mikroorganismen, insbesondere Aspergillus niger, verwendet.



7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Mikroorganismen um im Schichtsilicat vorkommende Wildtyp-Stämme oder kultivierte Stämme handelt.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Ton zunächst in Stücke von etwa 0,5 cm bis etwa 5 cm, insbesondere etwa 2 cm gebrochen wird.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Schichtsilicat mit einem Impfmateriail vermischt wird, der eine Bakterienpopulation von  $10^2$  bis  $10^{10}$ /g Impfmateriail aufweist.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Schichtsilicat Schwefel, Pyrit, Glucose, Melasse und/oder eine Nährsalzlösung für die Mikroorganismen zugesetzt wird.
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit den Mikroorganismen bei für diese günstigen Wachstumsbedingungen, insbesondere bei etwa 20 bis 35°C und einem Wassergehalt von mehr als etwa 15 Gew.-% des Schichtsilicats durchgeführt wird.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Ton während der Aktivierung mehrmals durchmischt und belüftet wird.
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mikrobielle Aktivierung über 1 bis etwa 365 Tage durchgeführt wird.
14. Aktivierte Schichtsilicate, erhältlich nach einem der vorstehenden Ansprüche.



15. Verfahren zum Bleichen von Ölen, Fetten oder Wachsen, das das In-Kontakt-Bringen des Öls mit Bleicherde, die durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 erhältlich ist, umfaßt.

16. Verwendung von säureproduzierenden Mikroorganismen zur Herstellung von Bleicherden zur Behandlung von Ölen, Fetten oder Wachsen.



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>4465-X-19.497</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP99/05711</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>06/08/1999</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) <b>30/10/1998</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>B01J20/12</b>		
Anmelder <b>SÜD-CHEMIE AG et al.</b>		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
 Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  <b>08/05/2000</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  <b>23.08.2000</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   <b>Europäisches Patentamt</b> <b>D-80298 München</b> <b>Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d</b> <b>Fax: +49 89 2399 - 4465</b>	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Hoefler, R</b>   <b>Tel. Nr. +49 89 2399 8401</b>





# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/05711

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

### Beschreibung, Seiten:

1-21                      ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

1-16                      eingegangen am                      20/07/2000    mit Schreiben vom    11/07/2000

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:
- ☐ Ansprüche,          Nr.:
- ☐ Zeichnungen,      Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-16
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-16
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-16
	Nein: Ansprüche

### 2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt



**VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

**siehe Beiblatt**



Zu Punkt V

**Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1.) Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D1: DATABASE WPI, Derwent Publications Ltd., London, AN 1993-308929  
(& JP-A 05 221 631)

- 2.) In D1 wird die Verwendung von Mikroorganismen zur Aktivierung von Silikatmaterial beschrieben. Das aktivierte Material kann eingesetzt werden unter anderem zum Reinigen von Trinkwasser oder organisch verunreinigtem Abwasser.  
Bekannt ist außerdem die Aktivierung von Schichtsilikaten, z.B. von Tonmineralien, durch Behandlung mit Säuren.
- 3.) Der Gegenstand des Anspruchs 1 der Anmeldung unterscheidet sich von den bekannten Verfahren dadurch, daß **säureproduzierende Mikroorganismen** verwendet werden und gegenüber dem Verfahren aus D1 zusätzlich dadurch, daß damit **Schichtsilikate** aktiviert werden .
- 4.) Die beanspruchte Erfindung löst die Aufgabe gegenüber dem konventionellen Säurebehandlungsverfahren, daß die Zugabe von stark ätzenden und wasserverunreinigenden Säuren vermieden wird.  
Außerdem wird eine höhere Bleichaktivität erreicht als bei dem bekannten Verfahren.  
Diese Verbesserung dürfte auch gegenüber dem aus D1 bekannten mikrobiologischen Verfahren gegeben sein, zumal D1 weder Schichtsilikate offenbart noch die Bleichaktivität der behandelten Silikate anspricht.



**Zu Punkt VII**

**Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

- 5.) Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in den Dokument D1 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch dieses Dokument angegeben.
- 6.) Die Beschreibung steht nicht, wie in Regel 5.1 a) iii) PCT vorgeschrieben, in Einklang mit den Ansprüchen.





**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>B01J 20/12, 20/10, C11B 3/10</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/25910</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 11. Mai 2000 (11.05.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/05711 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 6. August 1999 (06.08.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 50 129.3      30. Oktober 1998 (30.10.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> SÜD-CHEMIE AG [DE/DE]; Lenbachplatz 6, D-80333 München (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> FABRY, Christian [DE/US]; 1767 Hermitage Boulevard 8303, Tallahassee, FL 32308 (US). DICK, Stefan [DE/DE]; Weiherstrasse 15, D-86706 Weichering (DE). ZSCHAU, Werner [DE/DE]; Burgselberg 4, D-82237 Steinebach (DE).  <b>(74) Anwälte:</b> SPLANEMANN, Rainer usw.; Tal 13, D-80331 München (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, ID, IN, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> MICROBIAL ACTIVATION OF PHYLLOSILICATES  <b>(54) Bezeichnung:</b> MIKROBIELLE AKTIVIERUNG VON SCHICHTSILICATEN  <b>(57) Abstract</b>  Disclosed is a method for microbial activation of phyllosilicates.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Beschrieben wird ein Verfahren zur mikrobiellen Aktivierung von Schichtsilicaten.		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Internationale PatentanmeldungMikrobielle Aktivierung von SchichtsilicatenBeschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aktivierung von Schichtsilicaten unter Verwendung von Mikroorganismen.

Die US-A-1 492 184 beschreibt die Aktivierung von Rohton mit maximal 10 Gew.-% konzentrierter Säure. Vorzugsweise wird ein vorgetrockneter und gemahlener Rohton imprägniert. Als Beispiele für "Tone" werden Montmorillonit, Bauxit, Willonit, Pyrophyllit, Kaolinit und Fullererde genannt.

Die US-A-1 752 721 beschreibt ein Verfahren zur Behandlung von "earthy materials" zur Erhöhung der Adsorptionseigenschaften, wonach ein Tonmineral mit fester Oxalsäure vermischt und in Abwesenheit von zugesetztem Wasser erhitzt wird, um eine Reaktion zwischen der Oxalsäure und dem Tonmineral zu bewirken. Hierbei wird das Tonmineral mit etwa 1 bis 5% Oxalsäure behandelt.

Die DE-C-304706 beschreibt ein Verfahren zur Erhöhung der Entfärbungskraft von Bleicherde (Fullererde). Bei dem Verfahren wird die Rohbleicherde mit der Säure zu einer teigigen Masse verrührt und anschließend getrocknet.

Aus der US-A-4 847 226 ist ein Verfahren zur Behandlung von Ton bekannt, bei dem der Ton extrudiert, vermahlen und einer wäßrigen Säurelösung zugesetzt wird, um eine Suspension zu erzeugen; die Suspension wird erhitzt, worauf der säurebehandelte Ton abgetrennt, gewaschen, abfiltriert und getrocknet wird. Durch die Behandlung soll bezweckt werden, daß der Ton Verunreinigungen aus Flüssigkeiten besser herausfiltriert. Insbesondere sollen öllösliche Farbstoffe aus Ölen entfernt werden.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Aktivierung von Schichtsilicaten bereitzustellen, das ohne die Zugabe von korrosiven, stark ätzenden und wassergefährdenden Säuren durchgeführt werden kann und aus der Sicht der Arbeitssicherheit, des Umweltschutzes und auch aus wirtschaftlicher Sicht dem Stand der Technik überlegen ist.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die Aktivierung von Schichtsilicaten unter Verwendung von Mikroorganismen ohne Zugabe von Säure bzw. einer Säurelösung erfolgen kann.

Die Verwendung säureproduzierender Mikroorganismen zur Restlaugung armer Kupfer-Erze ist bereits im Stand der Technik bekannt. Daneben wird das Wachstum solcher Mikroorganismen auf Erzen wie Pyrit zur Unterstützung der Flotation benutzt. Ein Überblick über diese und weitere Anwendungen zur Erzbehandlung und -aufbereitung sowie zur Metallgewinnung findet sich in C.L. Brierley, Bakterien als Helfer im Bergbau, Spektrum der Wissenschaft: Industrielle Mikrobiologie, 60 (1989).

In der Landwirtschaft wird die bakterielle Oxidation von elementarem Schwefel ausgenutzt, um Sulfat für die Pflanzen zur Verfügung zu stellen und Phosphat und Mikronährstoffe verfügbar zu machen.

Die Verwendung von Mikroorganismen zur Aktivierung von Schichtsilicaten ist im Stand der Technik nicht bekannt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren gemäß Anspruch 1. Unter Aktivierung versteht man die Erhöhung der Bleichaktivität des Schichtsilicats.

Die erfindungsgemäß aktivierten Schichtsilicate können insbesondere als Bleicherden zur Behandlung von Ölen, Fetten oder Wachsen verwendet werden.

Glyceridöle, Wachse und Fette sowie mineralische Öle durchlaufen während ihrer Raffination mit anorganischen Adsorbentien ein bis mehrere adsorptive Behandlungsschritte. Dabei wird das zu behandelnde Öl oder Fett bei erhöhter Temperatur mit einem anorganischen Adsorbens kontaktiert. Das Adsorbens hat dabei die Aufgabe, die bei nachfolgenden Prozessen oder für eine Lagerung nachteiligen Substanzen, wie z.B. Pigmente, Phospholipide, Trübstoffe, Metalle, freie Fettsäuren, oxidierte Verbindungen etc. aus dem Öl zu entfernen. Das Adsorbens benötigt hierzu adsorptive Eigenschaften, z.B. zur Entfernung von Phospholipiden oder Chlorophyll-Körpern, und katalytische Eigenschaften, z.B. zum Abbau von Farbstoffen oder im Öl enthaltenen peroxidischen Verbindungen.

Die erfindungsgemäß hergestellten aktivierten Schichtsilicate können aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften, insbesondere der hohen spezifischen Oberfläche und des Sorptions- und Ionenaustauschvermögens, auch in anderen Bereichen Verwendung finden.

Unter die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Schichtsilicate fallen die in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 21, S. 370-375 (1982) angeführten Schichtsilicate. Insbesondere können die aktivierbaren natürlichen und synthetischen Tonminerale, wie z.B. Smectite einschließlich Montmorillonit, Beidellit, Nontronit, Wolchonskoit, Stevensit, Hectorit, Swinefordit, Saponit und Sauconit, die Vermiculite, die Illite, die Wechsellagerungsminerale (mixed layer minerals), Palygorskit (Attapulgit) und Sepiolith verwendet werden. Die beiden letztgenannten werden auch als Hormite bezeichnet. Die Tonminerale können in der H-, Alkali- oder Erdalkaliform vorliegen.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform handelt es sich bei dem Schichtsilicat um ein Dreischichtsilicat, z.B. um einen natürlich vorkommenden smektitischen Ton, insbesondere einen Bentonit-Ton, oder einen Palygorskit-Ton oder Mischungen daraus.

Palygorskit-Tone umfassen Attapulgit-Tone, die auch als Attapulgit-Tone bekannt sind, oder Georgia-Fullererden. Diese Tone bestehen in der Regel vornehmlich aus dem Mineral Attapulgit, einem kristallinen wasserhaltigen Magnesium-Aluminiumsilicat, können aber auch beträchtliche Mengen anderer Mineralien, wie z.B. Bentonit (Montmorillonit), Calciumcarbonat, Quarz und Feldspat, und in manchen Fällen Sepiolith enthalten. Bevorzugte Tone enthalten wenigstens 10 Gew.-% und bis zu 90 Gew.-% Attapulgit, besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%.

Besonders bevorzugt sind uncalcinierte natürlich vorkommende Mischungen aus Palygorskit-Ton und Calciumbentonit-Ton. Derartige natürliche Mischungen können Pyrit enthalten, der als Substrat für schwefel- und eisenoxidierende Bakterien, wie Thiobacillus ferrooxidans, dienen kann.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Attapulgit/Bentonit-Tongemisch verwendet.

Bei den erfindungsgemäß zur Aktivierung verwendeten Mikroorganismen handelt es sich um Bakterien, Archaeobakterien oder Pilze, z.B. der Gattungen Aspergillus, Acidianus, Acidimicrobium, Acidiphilium, Acidobacterium, Acidocella, Alicyclobacillus, Leptospirillum, Metallosphaera, Picrophylus, Sarcina, Stygiolobus, Sulfo-*bacillus*, Sulfolobus, Thermoplasma, Thiobacillus und Thiomonas. Neben den hier bevorzugten säureproduzierenden Bakterien, insbesondere den sogenannten Schwefelsäurebakterien, können auch Salpetersäure- und Essigsäurebakterien sowie Mikroorganismen, die Oxalsäure, Citronensäure, Gluconsäure oder andere organische Säuren produzieren, verwendet werden.

Die Verwendung von pyritoxidierenden Bakterien ist besonders vorteilhaft, wenn das eingesetzte Schichtsilicat bereits pyrit-*haltig* ist, so daß dieser Nährstoff für die Bakterien nicht zugesetzt werden muß. Weiterhin wurde gefunden, daß einige natürlich vorkommende Bentonit/Attapulgit-Tongemische bereits von Natur aus Thiobacillus ferrooxidans und Thiobacillus thiooxidans in geringen Mengen enthalten, die sich zur Aktivierung des Schichtsilicats anregen lassen.

Die beiden letztgenannten Bakterienarten sind streng chemolithoautotroph, d.h., ihr Wachstum kann durch Angebot von organischem Material, wie Nährstoffen oder Vitaminen, nicht stimuliert werden. Beide gehören der Gruppe der acidophilen Bakterien an und bevorzugen pH-Werte um 2 sowie Temperaturen um 30°C.

Es können sowohl Wildtyp-Stämme der Mikroorganismen als auch in einem Labor kultivierte Stämme (z.B. Thiobacillus thiooxidans DSMZ-11478; Aspergillus niger DSMZ-823; vgl. DSMZ-Katalog, 1998) verwendet werden. Die vorherige Kultivierung

der Mikroorganismen bietet den Vorteil, daß eine Adaption an die zur Aktivierung des Schichtsilicats gewählten Bedingungen durchgeführt werden kann. Auch können die Mikroorganismen auf herkömmliche Weise in Bezug auf vorteilhafte Eigenschaften (z.B. schnelles Wachstum unter den zur Aktivierung gewählten Bedingungen) selektiert werden.

Bei der Verwendung aerober Mikroorganismen (wie beispielsweise *T. thiooxidans*, *T. ferrooxidans* und *A. niger*) ist eine ausreichende Versorgung mit Sauerstoff während der Aktivierung des Schichtsilicats sicherzustellen. Dies kann beispielsweise durch regelmäßiges Durchmischen des Schichtsilicats (alle 1 bis 7 Tage) und Vermeiden einer zu starken Kompaktierung sichergestellt werden. Die Durchmischung fördert auch eine gleichmäßige Verteilung, ein raschere Vermehrung und eine höhere Stoffwechselleistung der Mikroorganismen, wodurch die Aktivierung des Schichtsilicats positiv beeinflusst werden kann.

Es wurde gefunden, daß einige natürlich vorkommende Bentonit/-Attapulgit-Tonmischungen bereits geringe Konzentrationen von *T. thiooxidans* und *T. ferrooxidans* enthalten. In der Regel wird es jedoch bevorzugt, daß die Bakterien dem Schichtsilicat zugesetzt werden. Dies kann beispielsweise durch Besprühen mit einer konzentrierten Bakterienkultur oder durch Vermengen mit einem Impfmateriail, das eine hohe Bakterienkonzentration aufweist, erfolgen. Als Impfmateriail eignet sich insbesondere eine Probe des zu aktivierenden bzw. des bereits mikrobiell aktivierten Schichtsilicats oder eines Bakteriensubstrats (wie Schwefel oder Pyrit) mit einer Bakterienkonzentration von  $10^2$  -  $10^{10}$ /g Impfmateriail, oder Gemische daraus.

Nach einer erfindungsgemäßen Ausführungsform wird dem Schichtsilicat zum besseren Wachstum der Mikroorganismen Nährsubstrat in Form von Schwefel, Pyrit und/oder einer Nährsalzlösung zugesetzt. Die Zugabe von S ist insbesondere erforderlich, wenn



rein schwefeloxidierende Mikroorganismen verwendet werden sollen und das Schichtsilicat von Natur aus keine von dem jeweiligen Mikroorganismus verwertbare Energiequelle (Schwefel- bzw. Eisenquelle) enthält.

Die Behandlung des Schichtsilicats mit den Mikroorganismen wird bei Bedingungen durchgeführt, die für den (die) jeweils verwendeten Mikroorganismus (Mikroorganismen) günstig sind. Diese Bedingungen sind dem Fachmann aus dem einschlägigen Stand der Technik geläufig.

So ist beispielsweise für eine ausreichende Versorgung der Mikroorganismen mit Nährstoffen (z.B. N, K, Ca, Mg, P), Vitaminen, Stoffwechselsubstraten, Gasen (z.B. Sauerstoff, Kohlendioxid) usw. zu sorgen. Enthält das zu aktivierende Material von Natur aus zu wenig der von den jeweils verwendeten Mikroorganismen benötigten Stoffe, können diese dem Material zugesetzt werden.

Bei Verwendung von *T. ferrooxidans* und *T. thiooxidans* können dem zu aktivierenden Material Nährsalze und/oder energieliefernde Substrate (z.B. Schwefel, Pyrit) zugesetzt werden. Da es sich bei den genannten Bakterien um obligat chemolithoautotrophe Organismen handelt, können diese durch Zusatz von organischen Substraten, Vitaminen oder Nährstoffen nicht stimuliert werden. In einigen Fällen wirkte sich eine Überversorgung insbesondere mit Nährsalzen negativ auf die Aktivität der Mikroorganismen aus.

Bei Verwendung von *Aspergillus niger* können beispielsweise Glucose, Saccharose oder Melasse als Substrat verwendet werden.

Weiterhin ist auf einen ausreichenden Wassergehalt des Mediums bzw. Schichtsilicats und die Einhaltung einer geeigneten Temperatur zu achten. So werden z.B. bei Verwendung von *T.*

ferrooxidans, T. thiooxidans oder A. niger Temperaturen von etwa 20 bis etwa 35°C, insbesondere etwa 30°C, und ein Wassergehalt von mehr als etwa 15 Gew.-%, insbesondere etwa 60 bis 70 Gew.-% des Schichtsilicats, bevorzugt. Es können auch wäßrige Suspensionen verwendet werden.

Zur Kontrolle des Wassergehalts kann es bei Durchführung der Aktivierung im Freien erforderlich sein, vor intensiver Beregnung zu schützen (z.B. durch Lagerung unter einem Dach oder Aufbringen luftdurchlässiger Landwirtschaftsfolien) oder bei trockener Witterung zu beregnen.

Die optimale Aktivierungsdauer ist im Einzelfall von den verwendeten Mikroorganismen, der Art des eingesetzten Schichtsilicats und den Umgebungsbedingungen abhängig und kann vom Fachmann leicht durch empirische Versuche anhand der Bleichaktivität der behandelten Schichtsilicate ermittelt werden. Allgemein wird die mikrobielle Aktivierung des Schichtsilicats über 1 bis 150 Tage durchgeführt. In einigen Fällen kann es jedoch vorteilhaft sein, die mikrobielle Aktivierung über einen längeren Zeitraum, beispielsweise über etwa ein Jahr, durchzuführen. Die Aktivierungsdauer läßt sich häufig verkürzen, indem beispielsweise nach einer Woche die Schichtsilicatstücke erneut mechanisch zerkleinert werden, um neue Oberflächen für die Bakterienbesiedlung zu schaffen.

Nach einer Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Schritte auf: Frischer Rohton wird in Stücke der Größenordnung von etwa 2 cm gebrochen, wodurch eine große Oberfläche geschaffen wird, die für die Mikroorganismen und Luft zugänglich ist. Anschließend wird der Ton mit 5-20% Impfton mit hoher Bakterienkonzentration vermennt bzw. verknetet, wodurch die Besiedlung mit Mikroorganismen beschleunigt wird. Es werden ca. 10-50 cm hohe Haufen oder Mieten geformt. Ein zu hohes Aufschütten oder Kompaktieren würde eine effektive Durchlüftung verhindern. Während der mikrobiellen Aktivierung werden die Temperatur und der Wassergehalt des Tons kontrolliert und möglichst konstant gehalten. Eine regelmäßige und

ausreichende Durchmischung und Durchlüftung des Tons kann z.B. mit einer Fräse alle 1-8 Tage erfolgen. Das Absinken des pH-Werts kann nach Trocknen des Tons oder direkt mit einem Boden-pH-Meter gemessen werden. Beim Erreichen des gewünschten Aktivierungsgrades (in der Regel zwischen pH 2 und pH 4) wird ein Teil des aktivierten Tons als Impfton verwendet. Der Rest wird getrocknet und gemahlen, wobei auch die im Ton enthaltenen Mikroorganismen abgetötet werden.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung von Mikroorganismen zur Aktivierung von Schichtsilicaten.

Besonders vorteilhaft an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß nicht mit korrosiven, stark ätzenden und wassergefährdenden Säuren umgegangen werden muß. Somit ist es aus Sicht der Arbeitssicherheit und des Umweltschutzes dem Stand der Technik überlegen. Da bei der mikrobiellen Aktivierung nur sehr billige Rohstoffe wie Pyrit (der gegebenenfalls bereits in dem Schichtsilicat enthalten ist), Schwefel und Wasser eingesetzt werden, ist das erfindungsgemäße Verfahren auch aus wirtschaftlicher Sicht überlegen. Auch braucht der Pyrit nicht als hartes Begleitmineral ausgereinigt zu werden.

Es wurde gefunden, daß der pH-Wert bzw. die von den Mikroorganismen freigesetzte Säuremenge nicht strikt mit der Aktivität des behandelten Schichtsilicats korreliert. Dies legt nahe, daß sich die erfindungsgemäße mikrobielle Aktivierung von der reinen Säureaktivierung unterscheidet und noch weitere Stoffwechselprodukte beteiligt sind.

Durch die von den verwendeten Mikroorganismen produzierten Fe-Chelatoren können im aktivierten Schichtsilicat vorhandene freie Eisenionen, die bei der Ölbleichung stören können, komplexiert werden. Weiterhin komplexieren viele der mikrobiellen organischen Säuren mehrwertige Kationen wie  $\text{Al}^{3+}$  oder  $\text{Ca}^{2+}$ , wodurch diese aus dem Gleichgewicht entfernt werden und die

Aktivierung des Schichtsilicats begünstigt wird.

Durch die Mikroorganismen wird zudem freies Phosphat in organische Verbindungen eingebaut, die zusammen mit den Mikroorganismen fest an dem Schichtsilicat haften, so daß die Phosphatbelastung des zu bleichenden Öls verringert wird.

Weiterhin können störende Kationen durch Aufnahme in die Mikroorganismen fixiert werden (sog. "Bioakkumulation"). Bei Thiobakterien ist die Akkumulation von  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  nachgewiesen, bei *A. niger* die Akkumulation von Radionukliden,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ .

Auch kommt es durch die Mikroorganismen zu einer Hydrophobierung der Mineraloberfläche. Die erhöhte Hydrophobie der Oberfläche des Schichtsilicats kann zu einer besseren Benetzung der Bleicherdepartikel durch die zu bleichenden Öle führen.

Weitere Vorteile können auf die gleichmäßige in situ Aktivierung durch die Mikroorganismen und die allmähliche Freisetzung von Säuren bzw. Stoffwechselprodukten zurückzuführen sein. Da die bevorzugt verwendeten Mikroorganismen wie *T. ferrooxidans* und *T. thiooxidans* bei zu niedrigen pH-Werten (z.B. kleiner 1,5) nicht mehr wachsen, kann auch ein zu hoher Restsäuregehalt im aktivierten Schichtsilicat, der bei der Bleichung von Ölen nachteilig ist, vermieden werden. Sobald der pH-Wert zu stark absinkt, stellen die Mikroorganismen ihr Wachstum und die Säureproduktion ein. Die Mikroorganismen wirken somit bei der Aktivierung des Schichtsilicats wie ein internes Regelsystem. Auf diese Weise können auch lokale pH-Spitzen, die bei externer Säurezugabe leicht auftreten, vermieden werden.

Auch der Abbau des im Rohton enthaltenen Pyrits, das von *T. ferrooxidans* während der Aktivierung als Nährsubstrat ver-

wertet wird, kann bei einigen Anwendungen der aktivierten Schichtsilicate von Vorteil sein, da der Pyrit beim Vermahlen der Bleicherde eine Abrasionswirkung zeigt.

Die nachstehenden Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung erläutern und die Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aufzeigen. Die Erfindung ist aber nicht auf die nachstehenden Beispiele beschränkt.

### Beispiele

#### Beispiele 1 - 6

Als Ausgangsmaterial für die Vergleichsbeispiele 1 und 2 sowie die Beispiele 3 - 6 wurde ein frisch abgebauter Attapulgit (Palygorskit)-Bentonit-Ton mit einem Feststoffgehalt von 44% verwendet. Laut röntgenographischer Phasenanalyse und chemischer Zusammensetzung besteht dieser Ton aus 55% Palygorskit, 35% Ca-Montmorillonit, 5% Quarz, 3% Calcit und 1,5% Pyrit. Der Ton wurde mechanisch auf eine Korngröße von etwa 2 cm zerkleinert. Dieser so behandelte Ton wird im folgenden als Rohton A bezeichnet.

#### Beispiel 1 (Vergleich)

Eine Probe des Rohtons A wurde bei 80°C bis zu einem Wassergehalt von 15% getrocknet, auf einen Siebrückstand (64 µm) von 25% vermahlen und anschließend bei 110°C auf einen Wassergehalt von 8% getrocknet. Der pH-Wert der Probe wurde nach Suspendieren von 8 Teilen Probe in 100 Teilen Wasser mit Hilfe einer pH-Meßelektrode gemessen.

Zur Ermittlung der Aktivität der Probe bei der Pflanzenölbleichung wurden Bleichversuche an Rapsöl (100 g Öl; 0,75 g Probe; p=30 mbar; T=110°C; t=30 min) und Sojaöl (100 g Öl; 0,50 g Probe; p=30 mbar; T=100°C; t=30 min) durchgeführt. Die Bleichaktivität wurde anhand der an einem Lovibond Farbmeßgerät ermittelten Rotwerte sowie der spektrophotometrisch gemessenen Chlorophyllkonzentrationen beurteilt. In beiden Fällen bedeuten kleinere Werte eine größere Bleichaktivität. Die Ergebnisse sind in den Tabellen I (Rapsölbleichung) und II (Sojaölbleichung) angegeben; bei allen Zahlenangaben handelt es sich um Mittelwerte aus drei Versuchen.

#### Beispiel 2 (Vergleich)

340 g Rohton A wurden mit 50 ml Wasser und 3 g konz. Schwefelsäure 5 min. intensiv verknetet. Danach wurde das Produkt wie in Vergleichsbeispiel 1 getrocknet und vermahlen. Die Messung des pH-Werts und der Bleichaktivität erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 1. Die Ergebnisse sind in den Tabellen I und II angegeben.

#### Beispiel 3

340 g Rohton A wurden mit 110 ml Wasser vermischt und mit Hilfe steriler Holzspatel homogenisiert. Anschließend wurde in einem Klimaschrank bei konstant 30°C und 100% Luftfeuchtigkeit inkubiert. Die Homogenisierung der Probe wurde einmal wöchentlich wiederholt. Jede Woche wurde ein geringer aliquoter Anteil entnommen und der pH-Wert, wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben, gemessen.

Nachdem keine Änderung des pH-Werts mehr feststellbar war (68d), wurde das Produkt wie in Vergleichsbeispiel 1 getrocknet und vermahlen. Die Messung des pH-Werts und der Bleich-

aktivität an Rapsöl erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 1. Die Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben.

#### Beispiel 4

340 g Rohton A wurden wie in Beispiel 3 beschrieben inkubiert. Nach 42d wurden 45 g dieses Materials entnommen und mit 340 g frischem Rohton A sowie 110 ml Wasser vermischt und mit Hilfe steriler Holzspatel homogenisiert. Anschließend wurde in einem Klimaschrank bei konstant 30°C und 100% Luftfeuchtigkeit inkubiert. Die Homogenisierung der Probe wurde einmal wöchentlich wiederholt. Jede Woche wurde ein geringer aliquoter Anteil entnommen und der pH-Wert, wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben, gemessen.

Nachdem keine Änderung des pH-Werts mehr feststellbar war (21d), wurde das Produkt wie in Vergleichsbeispiel 1 getrocknet und vermahlen. Die Messung des pH-Werts und der Bleichaktivität an Rapsöl erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 1. Die Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben.

#### Beispiel 5

Zu 100 ml eines Nährmediums aus 2,00 g/l  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0,50 g/l  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 0,50 g/l  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,10 g/l KCl und 0,01 g/l  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , das mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt worden war, wurden 1 ml Bakteriensuspension (*Thiobacillus ferrooxidans*; DSMZ-Stamm 11477) und 7,0 g Pyrit (Teilchengröße < 64  $\mu\text{m}$ ) gegeben. Durch diese Mischung wurde bei 30°C so lange ein Luftstrom geleitet, bis der pH-Wert der Lösung auf 1,75 abgesunken war. Der Pyrit wurde von der Lösung durch Zentrifugieren bei 1500 g (5 min) abgetrennt, mit 100 ml Wasser aufgeschlämmt und erneut zentrifugiert. Aus den vereinigten Zentrifugaten wurden die Bakterienzellen durch Zentrifu-

gieren bei 8000 g (15 min) geerntet und in 110 ml Wasser suspendiert.

340 g Rohton A wurden unter Standardbedingungen ( $T = 120^{\circ}\text{C}$ ;  $p=2\text{bar}$ ;  $t=30\text{min}$ ) autoklaviert, um die im Rohton enthaltenen Mikroorganismen abzutöten. Anschließend wurde der Rohton mit 110 ml Bakteriensuspension vermischt und mit Hilfe steriler Holzspatel homogenisiert, worauf er in einem Klimaschrank bei konstant  $30^{\circ}\text{C}$  und 100% Luftfeuchtigkeit inkubiert wurde. Die Homogenisierung der Probe wurde einmal wöchentlich wiederholt. Jede Woche wurde ein geringer aliquoter Anteil entnommen und der pH-Wert, wie in Vergleichsbeispiel 1, beschrieben gemessen. Nachdem keine Änderung des pH-Werts mehr feststellbar war (56d), wurde das Produkt wie in Vergleichsbeispiel 1 getrocknet und vermahlen. Die Messung des pH-Werts und der Bleichaktivität an Rapsöl erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 1. Die Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben.

#### Beispiel 6

Zu 110 ml eines sterilen Nährmediums aus 1,60 g/l  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 0,30 g/l  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 0,20 g/l  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und 6,50 g Glucose, das mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 4,0 eingestellt worden war, wurden Sporen von *Aspergillus niger* (DSMZ-Stamm 823) gegeben. Durch diese Mischung wurde bei  $30^{\circ}\text{C}$  so lange ein Luftstrom geleitet, bis der pH-Wert der Lösung auf 3,0 abgesunken war.

340 g Rohton A wurden unter Standardbedingungen ( $T = 120^{\circ}\text{C}$ ;  $p=2\text{bar}$ ;  $t=30\text{min}$ ) autoklaviert, um die im Rohton enthaltenen Mikroorganismen abzutöten. Anschließend wurde der Rohton mit der Pilzsuspension vermischt und mit Hilfe steriler Holzspatel homogenisiert, worauf er in einem Klimaschrank bei konstant  $30^{\circ}\text{C}$  und 100% Luftfeuchtigkeit inkubiert wurde. Die Homogenisierung der Probe wurde täglich wiederholt. Jede Woche wurde



ein geringer aliquoter Anteil entnommen und der pH-Wert, wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben, gemessen. Nachdem keine Änderung des pH-Werts mehr feststellbar war (21d), wurde das Produkt wie in Vergleichsbeispiel 1 getrocknet und vermahlen. Die Messung des pH-Werts und der Bleichaktivität an Sojaöl erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 1. Die Ergebnisse sind in Tabelle II angegeben.

#### Beispiele 7 - 11

Als Ausgangsmaterial für die Vergleichsbeispiele 7 - 9 und die Beispiele 10 -11 wurde ein südamerikanischer Bentonit mit einem Feststoffgehalt von 60% verwendet. Laut röntgenographischer Phasenanalyse und chemischer Zusammensetzung besteht dieser Ton zu 90% aus ungeordneten Smectit-Illit-Wechsellagerungsmineralen, 2% Quarz, 2% Calcit und 6% Feldspat. Der Ton wurde mechanisch auf eine Korngröße von etwa 2 cm zerkleinert. Dieser so behandelte Ton wird im folgenden als Rohton B bezeichnet.

#### Beispiel 7 (Vergleich)

Eine Probe des Rohtons B wurde bei 80°C bis zu einem Wassergehalt von 15% getrocknet, auf einen Siebrückstand (64 µm) von 25% vermahlen und anschließend bei 100°C auf einen Wassergehalt von 8% getrocknet. Der pH-Wert der Probe wurde nach Suspensieren von 8 Teilen Probe in 100 Teilen Wasser mit Hilfe einer pH-Meßelektrode gemessen.

Zur Ermittlung der Aktivität der Probe bei der Pflanzenölbleichung wurden Bleichversuche an Rapsöl (100 g Öl; 0,75 g Probe; p=30 mbar; T=110°C; t=30 min) und Sojaöl (100 g Öl; 0,50 g Probe; p=30 mbar; T=100°C; t=30 min) durchgeführt. Die Bleichaktivität wurde anhand der an einem Lovibond Farbmeß-

gerät ermittelten Rotwerte sowie der spektrophotometrisch gemessenen Chlorophyllkonzentrationen beurteilt. In beiden Fällen bedeuten kleinere Werte eine größere Bleichaktivität. Die Ergebnisse sind in den Tabellen I (Rapsölbleichung) und II (Sojaölbleichung) angegeben; bei allen Zahlenangaben handelt es sich um Mittelwerte aus drei Versuchen.

#### Beispiel 8 (Vergleich)

250 g Rohton B wurden mit 120 ml Wasser und 3 g konz. Schwefelsäure 5 min. intensiv verknetet. Danach wurde das Produkt wie in Vergleichsbeispiel 7 getrocknet und vermahlen. Die Messung des pH-Werts und der Bleichaktivität an Soja- und Rapsöl erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 7. Die Ergebnisse sind in den Tabellen I und II angegeben.

#### Beispiel 9 (Vergleich)

250 g Rohton B wurden mit 125 ml Wasser vermischt und mit Hilfe steriler Holzspatel homogenisiert. Anschließend wurde in einem Klimaschrank bei konstant 30°C und 100% Luftfeuchtigkeit inkubiert. Die Homogenisierung der Probe wurde einmal wöchentlich wiederholt. Jede Woche wurde ein geringer aliquoter Anteil entnommen und der pH-Wert, wie in Vergleichsbeispiel 7 beschrieben, gemessen.

Nach 68 d wurde das Produkt wie in Vergleichsbeispiel 7 getrocknet und vermahlen. Die Messung des pH-Werts und der Bleichaktivität an Soja- und Rapsöl erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 7. Die Ergebnisse sind in den Tabellen I und II angegeben.

Beispiel 10

340 g Rohton A wurden wie in Beispiel 3 beschrieben inkubiert.

Nach 42d wurden 46 g dieses Materials entnommen und mit 250 g Rohton B, 7 g Pyrit sowie 125 ml Wasser vermischt und mit Hilfe steriler Holzspatel homogenisiert. Anschließend wurde in einem Klimaschrank bei konstant 30°C und 100% Luftfeuchtigkeit inkubiert. Die Homogenisierung der Probe wurde einmal wöchentlich wiederholt. Jede Woche wurde ein geringer aliquoter Anteil entnommen und der pH-Wert, wie in Vergleichsbeispiel 7 beschrieben, gemessen.

Nachdem keine Änderung des pH-Werts mehr feststellbar war (42d), wurde das Produkt wie in Vergleichsbeispiel 7 getrocknet und vermahlen. Die Messung des pH-Werts und der Bleichaktivität an Soja- und Rapsöl erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 7. Die Ergebnisse sind in den Tabellen I und II angegeben.

Beispiel 11

340 g Rohton A wurden wie in Beispiel 3 beschrieben inkubiert.

Nach 42d wurden 46 g dieses Materials entnommen und mit 250 g Rohton B, 7 g Schwefel sowie 125 ml Wasser vermischt und mit Hilfe steriler Holzspatel homogenisiert. Anschließend wurde in einem Klimaschrank bei konstant 30°C und 100% Luftfeuchtigkeit inkubiert. Die Homogenisierung der Probe wurde einmal wöchentlich wiederholt. Jede Woche wurde ein geringer aliquoter Anteil entnommen und der pH-Wert, wie in Vergleichsbeispiel 7 beschrieben, gemessen.

Nachdem keine Änderung des pH-Werts mehr feststellbar war (56d), wurde das Produkt wie in Vergleichsbeispiel 7 getrocknet und vermahlen. Die Messung des pH-Werts und der Bleichaktivität erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 7. Die Ergebnisse sind in den Tabellen I und II angegeben.

**Tabelle I: Rapsölbleichung**

	pH	Rotwert	Chlorophyll A [ppb]	Zeit [d]	Kurzbeschreibung
Vergleichsbeispiel 1	6,9	5,5	650	0	Rohton A
Vergleichsbeispiel 2	2,8	4,4	300	0	Rohton A + Schwefelsäure
Beispiel 3	3,4	4,2	225	68	Rohton A inkubiert
Beispiel 4	3,4	4,1	220	21	Rohton A + Impfton
Beispiel 5	3,4	4,3	240	56	Rohton A geimpft mit DSMZ-Stamm
Vergleichsbeispiel 7	8,4	7,8	800	0	Rohton B
Vergleichsbeispiel 8	2,3	4,6	310	0	Rohton B + Schwefelsäure
Vergleichsbeispiel 9	8,2	7,8	790	68	Rohton B inkubiert
Beispiel 10	2,6	4,2	220	42	Rohton B + Pyrit + Impfton
Beispiel 11	2,8	4,4	290	56	Rohton B + Schwefel + Impfton

**Tabelle II: Sojaölbleichung**

	pH	Rotwert	Chlorophyll A [ppb]	Zeit [d]	Kurzbeschreibung
Vergleichsbeispiel 1	6,9	6,4	290	0	Rohton A
Vergleichsbeispiel 2	2,8	6,7	180	0	Rohton A + Schwefelsäure
Beispiel 6	3,4	6,0	170	21	Rohton A geimpft mit A. <sub>niger</sub>
Vergleichsbeispiel 7	8,4	14,0	680	0	Rohton B
Vergleichsbeispiel 8	2,3	9,2	170	0	Rohton B + Schwefelsäure
Vergleichsbeispiel 9	8,2	13,8	690	68	Rohton B inkubiert
Beispiel 10	2,6	6,2	150	42	Rohton B + Pyrit + Impfton
Beispiel 11	2,8	6,5	170	56	Rohton B + Schwefel + Impfton

Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, konnten in Beispiel 3 die in Rohton A vorhandenen Wildstammpopulationen von *T. ferrooxidans* und *T. thiooxidans* durch geeignete Bedingungen zur Aktivierung des Schichtsilicats veranlaßt werden. Die erhaltene aktivierte Bleicherde zeigte gute Ergebnisse bei der Rapsölbleichung und übertraf bei den Rotwerten und der Entfernung von Chlorophyll sowohl den Rohton A (Vergleichsbeispiel 1) als auch eine nach dem Stand der Technik durch Aktivierung mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellte Bleicherde (Vergleichsbeispiel 2).

Wie Beispiel 4 zeigt, kann die Aktivierungsdauer von Rohton A durch Vermischen mit Impfton, der bereits große Wildstammpopulationen von *T. ferrooxidans* und *T. thiooxidans* enthält, bei gleich guter Bleichaktivität in Rapsöl drastisch verringert werden.

Eine zusätzliche Zugabe einer Nährsalzlösung zu den Rohtonproben der Beispiele 3 und 4 führte nicht zu einer vergrößerten Aktivität der Bakterien in den ersten 30 Tagen. Dies kann darauf zurückzuführen sein, daß die im Rohton A vorhandenen Wildstammpopulationen von *T. ferrooxidans* und *T. thiooxidans* seit vielen Generationen an sehr geringe Nährsalzmengen adaptiert sind.

Beispiel 5 zeigt, daß neben Wildstämmen auch kultivierte Stämme von *T. ferrooxidans* zur Aktivierung des Schichtsilicats in Rohton A geeignet sind. Die längere Dauer der Aktivierung im Vergleich zu Beispiel 4 kann darauf zurückzuführen sein, daß sich die an höhere Nährsalzkonzentrationen gewohnten Stämme erst an die niedrigeren Konzentrationen im Rohton A adaptieren mußten.

Wie Beispiel 6 beweist, konnte eine Aktivierung der in Rohton A enthaltenen Schichtsilicate auch durch den Pilz *Aspergillus niger* vorgenommen werden. In diesem Fall mußte man dem Rohton

als Nahrungsquelle Glucose zusetzen. Tabelle II ist zu entnehmen, daß Beispiel 6 bei der Bleichung von Sojaöl eine gegenüber Vergleichsbeispiel 1 erheblich verbesserte Chlorophyllentfernung und einen besseren Rotwert zeigt. Demgegenüber ergibt eine dem Stand der Technik entsprechende Behandlung von Rohton A mit Schwefelsäure (Vergleichsbeispiel 2) eine zwar fast genauso gute Absorption von Chlorophyll, aber sogar eine Verschlechterung des Rotwerts, was auf den geringen pH-Wert des Adsorptionsmittels und den damit verbundenen hohen Restsäureanteil zurückzuführen ist.

Die Beispiele 10 und 11 zeigen, daß neben pyrithaltigen Attapulguserden auch andere Schichtsilicate durch den Einsatz von Mikroorganismen aktiviert werden können.

Vergleichsbeispiel 7 zeigt bei der Bleichung sowohl von Raps- als auch Sojaöl recht schlechte Ergebnisse, was die Entfernung roter Bestandteile und insbesondere des Chlorophylls angeht. Laut Vergleichsbeispiel 8 gelingt durch eine dem Stand der Technik entsprechende Behandlung mit Schwefelsäure eine deutliche Verbesserung der Bleichaktivität (siehe Tabellen I und II).

Wird Rohton B lediglich inkubiert (Vergleichsbeispiel 9), so tritt keine Verbesserung der Bleichaktivität auf. Dies ist auf den Mangel an energieliefernden Begleitstoffen (wie z.B. Pyrit) in Rohton B und die damit in Zusammenhang stehende Abwesenheit dieser Begleitstoffe verwertender Mikroorganismen (z.B. *T. ferrooxidans*) zurückzuführen.

Beispiel 10 zeigt, daß durch Zusatz von Pyrit als Energielieferant und Impfpopulationen von *T. ferrooxidans* und *T. thiooxidans* aus Rohton A sowie anschließender Inkubation eine Aktivierung des Schichtsilicats in Rohton B erreicht werden kann. Sowohl in Raps- (Tab. I) als auch Sojaöl (Tab. II) zeigt sich eine deutliche Verbesserung der Bleichwirkung im Ver-

gleich zu Rohton B (Vergleichsbeispiel 7) und einem gemäß dem Stand der Technik aktivierten Rohton B (Vergleichsbeispiel 8). Die Dauer der Aktivierung ist z.B. gegenüber Beispiel 4 verlängert. Wahrscheinlich müssen sich die an die Bedingungen in Rohton A adaptierten Bakterien erst an die in Rohton B herrschenden Umweltbedingungen gewöhnen.

Aus Beispiel 11 ist ersichtlich, daß eine Aktivierung des Schichtsilicats in Rohton B auch durch das Angebot von elementarem Schwefel, Impfen mit inkubiertem Rohton A und anschließendem Inkubieren möglich ist. Die Aktivierungsdauer ist gegenüber Beispiel 10 weiter verlängert, da sich die Wildstammpopulationen von *T. thiooxidans* aus Rohton A nicht nur an die veränderten Bedingungen in Rohton B, sondern auch an die ungewohnte Energiequelle adaptieren müssen. Das gemäß Beispiel 11 aktivierte Schichtsilicat zeigt bei der Raps- und Sojaölbleichung gegenüber den Vergleichsbeispielen 7 und 8 verbesserte Aktivitäten. Im Vergleich zu Beispiel 10 wird eine geringere Bleichaktivität in beiden untersuchten Ölen gefunden; demgegenüber bietet Beispiel 11 die Möglichkeit einer Aktivierung ohne die Zugabe von Pyrit.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Aktivierung von Schichtsilicaten, wobei zur Aktivierung Mikroorganismen verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Schichtsilicat ein smektitisches Tonmineral verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Schichtsilicat einen montmorillonithaltigen Ton, insbesondere Bentonit, verwendet.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Schichtsilicat einen Palygorskit-Ton, oder Gemische aus Palygorskit und Bentonit verwendet.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Mikroorganismen säureproduzierende Mikroorganismen verwendet werden.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Mikroorganismen schwefel- und/oder eisenoxidierende Bakterien, insbesondere Thiobacillus ferrooxidans und/oder Thiobacillus thiooxidans verwendet werden.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Mikroorganismen citronensäureproduzierende Mikroorganismen, insbesondere Aspergillus niger, verwendet.



8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Mikroorganismen um im Schichtsilicat vorkommende Wildtyp-Stämme oder kultivierte Stämme handelt.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Ton zunächst in Stücke von etwa 0,5 cm bis etwa 5 cm, insbesondere etwa 2 cm gebrochen wird.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Schichtsilicat mit einem Impfmateriail vermischt wird, der eine Bakterienpopulation von  $10^2$  bis  $10^{10}$ /g Impfmateriail aufweist.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Schichtsilicat Schwefel, Pyrit, Glucose, Melasse und/oder eine Nährsalzlösung für die Mikroorganismen zugesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit den Mikroorganismen bei für diese günstigen Wachstumsbedingungen, insbesondere bei etwa 20 bis 35°C und einem Wassergehalt von mehr als etwa 15 Gew.-% des Schichtsilicats durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Ton während der Aktivierung mehrmals durchmischt und belüftet wird.

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mikrobielle Aktivierung über 1 bis etwa 365 Tage durchgeführt wird.

15. Aktivierete Schichtsilicate, erhältlich nach einem der vorstehenden Ansprüche.

16. Verfahren zum Bleichen von Ölen, Fetten oder Wachsen, das das In-Kontakt-Bringen des Öls mit Bleicherde, die durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 erhältlich ist, umfaßt.

17. Verwendung von Mikroorganismen zur Aktivierung von Schichtsilicaten.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05711

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J20/12 B01J20/10 C11B3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 398 636 A (ENGELHARD CORP) 22 November 1990 (1990-11-22) claims 1,10 <i>JAS</i>	1-4, 15-17
Y	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1993-308929 XP002117807 & JP 05 221631 A (NIKKA KK), 31 August 1993 (1993-08-31) abstract	1-4, 15-17
A	US 1 752 721 A (H. BIERCE) <i>JAS</i> 1 April 1930 (1930-04-01) cited in the application column 1, line 1 - line 21; claim 1 -/--	1,15,16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 1999

Date of mailing of the international search report

08/12/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05711

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 2 813 821 A (D.M. UPDEGRAFF)  19 November 1957 (1957-11-19)  column 1, line 45 - line 57  column 4, line 4 - line 17  column 3, line 53 - line 69  column 2, line 51 - line 54  column 3, line 44  column 2, line 44 - line 49  -----</p>	<p>1,7,8,  11-14</p>
A	<p>US 3 414 524 A (J.W. ABSON)  3 December 1968 (1968-12-03)  -----</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05711

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0398636 A	22-11-1990	US 5008226 A	16-04-1991
		US 5008227 A	16-04-1991
		AT 142905 T	15-10-1996
		CA 2015256 A,C	16-11-1990
		DE 69028570 D	24-10-1996
		DE 69028570 T	03-04-1997
		ES 2092491 T	01-12-1996
		JP 3028117 A	06-02-1991
		CA 2015257 A,C	16-11-1990
		JP 3028118 A	06-02-1991
JP 5221631 A	31-08-1993	NONE	
US 1752721 A	01-04-1930	NONE	
US 2813821 A	19-11-1957	NONE	
US 3414524 A	03-12-1968	BE 662503 A	02-08-1965
		CH 433204 A	
		DE 1442896 A	20-02-1969
		FR 1419408 A	18-02-1966
		GB 1102345 A	
		IL 22125 A	25-07-1968
		NL 6411131 A	26-03-1965



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05711

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J20/12 B01J20/10 C11B3/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C11B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 398 636 A (ENGELHARD CORP) 22. November 1990 (1990-11-22) Ansprüche 1,10 ---	1-4, 15-17
Y	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1993-308929 XP002117807 & JP 05 221631 A (NIKKA KK), 31. August 1993 (1993-08-31) Zusammenfassung ---	1-4, 15-17
A	US 1 752 721 A (H. BIERCE) 1. April 1930 (1930-04-01) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 21; Anspruch 1 --- -/-	1, 15, 16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. November 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/12/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hilgenga, K

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05711

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 2 813 821 A (D.M. UPDEGRAFF)  19. November 1957 (1957-11-19)  Spalte 1, Zeile 45 - Zeile 57  Spalte 4, Zeile 4 - Zeile 17  Spalte 3, Zeile 53 - Zeile 69  Spalte 2, Zeile 51 - Zeile 54  Spalte 3, Zeile 44  Spalte 2, Zeile 44 - Zeile 49  -----</p>	1,7,8, 11-14
A	<p>US 3 414 524 A (J.W. ABSON)  3. Dezember 1968 (1968-12-03)  -----</p>	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. nales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05711

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0398636 A	22-11-1990	US 5008226 A	16-04-1991
		US 5008227 A	16-04-1991
		AT 142905 T	15-10-1996
		CA 2015256 A,C	16-11-1990
		DE 69028570 D	24-10-1996
		DE 69028570 T	03-04-1997
		ES 2092491 T	01-12-1996
		JP 3028117 A	06-02-1991
		CA 2015257 A,C	16-11-1990
		JP 3028118 A	06-02-1991
JP 5221631 A	31-08-1993	KEINE	
US 1752721 A	01-04-1930	KEINE	
US 2813821 A	19-11-1957	KEINE	
US 3414524 A	03-12-1968	BE 662503 A	02-08-1965
		CH 433204 A	
		DE 1442896 A	20-02-1969
		FR 1419408 A	18-02-1966
		GB 1102345 A	
		IL 22125 A	25-07-1968
		NL 6411131 A	26-03-1965

